



TITLE:

Creative Synthesis of Novel Optically-  
Functional Materials by Modified BODIPYs  
with Unique Structures( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Yamane, Honami

---

CITATION:

Yamane, Honami. Creative Synthesis of Novel Optically-Functional Materials by Modified BODIPYs with Unique Structures. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20401>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2018-08-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	山根 穂奈美
論文題目	Creative Synthesis of Novel Optically-Functional Materials by Modified BODIPYs with Unique Structures (特殊構造 BODIPY による新奇光機能性材料の創出)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、有機ホウ素錯体の構造や特性を活かした共役系高分子の創成について検討し、特にホウ素錯体の中でもジピロメテンホウ素錯体（BODIPY）を基盤として、ヘテロ元素を利用することによる有機材料の光機能性の向上ならびに新規特性の開拓を試みた結果をまとめたものであって、全7章からなっている。BODIPY は高い安定性・平面性をもつ四配位ホウ素化合物の一種である。BODIPY は優れた機能を数多く有する色素であり、置換基や縮環構造の導入といった種々の修飾をすることにより緑色から近赤外領域に至る様々な波長の発光色に調節が可能で、高輝度色素として多くの用途に使用されている。本博士学位論文では、その修飾多様性に着目し、置換基による分子修飾によって、優れた光機能性を有する BODIPY を合成し、特性を調査した。加えて、それらの BODIPY を主鎖に含めた共役系高分子の合成を行い、共役系高分子の物性に与える影響について検討している。</p> <p>第1章では、ホウ素上にフェニル基を有する BODIPY を合成し、さらに導入するフェニル基の数が1つのものと2つのものを作りわけ、その光学特性を詳細に調査した。得られた化合物は、一般的な BODIPY と異なり、固体状態において強い発光を示した。これは、ホウ素上にフェニル基が導入されたことで嵩高い構造となり、固体状態における凝集が抑制されたためであると考えられる。また、溶液状態ではフェニル基を2つ持つ BODIPY は、他の BODIPY とは異なり、ブロードで長波長シフトした発光スペクトルを示した。粘性溶媒中における光学測定と理論計算より、その原因が分子運動に起因することを考察した。</p> <p>第2章では、ホウ素上に芳香族置換基を2つ有する「カルド構造」を構築した BODIPY による共役系高分子を合成し、評価した。カルド構造とは、炭素原子に4つの芳香族置換基が結合した蝶番のような構造で、フルオレンなどで有名である。このカルド構造は炭素原子以外の原子でも構築可能であると考え、BODIPY のホウ素上に2つのフェニル基を導入することでカルド構造を構築した。さらに、このカルド BODIPY を主鎖骨格に含む共役系高分子を合成した。カルド部位であるフェニル基上に電子求引・供与性置換基を導入したものをそれぞれ合成し、光学測定・電気化学測定等によってカルド部位が高分子主鎖の電子状態に与える影響を調査した。その結果、高分子主鎖の電子状態は、カルド側鎖によらず、維持されることが示された。</p> <p>第3章では、カルド構造を利用して高分子側鎖に主鎖とは異なる発光色を示す色素を導入し、多色発光が起こる高分子の合成について検討した。第2章より、カルド構造を持つ BODIPY を主鎖に持つ共役系高分子では、高分子主鎖の電子状態はカルド部位による側鎖の影響を受けず、維持可能なことが示唆された。この結果より、側鎖であるカルド部位に高分子主鎖とは異なる発光色を示す色素を導入することで、主鎖と側鎖がそれぞれ独立した発光色を示すことを期待した。そこで、青色発光を示す色素であるアントラセンをカルド構造として有する BODIPY を合成し、さらに、それを繰り返し単位とする高分子を合成した。得られた高分子は、高分子主鎖由来の発光と、</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	山根 穂奈美
<p>側鎖に当たるアントラセン部位からの発光の 2 色の発光を示した。</p> <p>第 4 章では、チオフェン縮環型 <b>BODIPY</b> の合成と各種置換基を導入した数種類の誘導体合成を行い、長波長領域における吸収波長制御を行った。合成したチオフェン環が縮環した <b>BODIPY</b> は吸収極大波長を 562 nm に持ち、長波長領域において強い吸収を示した。さらに、このチオフェン縮環型 <b>BODIPY</b> に、ヨウ素を置換させると 15 nm ずつ長波長化したスペクトルが得られた。また、電子求引性置換基であるトリフルオロメチル基を導入すると、大きく長波長シフト（+ 60 nm）したスペクトルが得られた。これらの化合物は、その吸収波長や吸光度の大きさから、吸光剤として有用である。本研究で得られた化合物の吸光係数は、従来の吸光剤の吸光係数より 2-3 倍程度大きく、非常に効果的な光学材料となることが期待される。</p> <p>第 5 章では、メソ位に通常の炭素原子の代わりに窒素原子を持つ <b>Aza-BODIPY</b> に、フランを置換させることによって近赤外領域で強い発光を示す色素の合成を検討した。得られた化合物は、立体障害の少ない 5 員環構造であるフランユニットが導入されたことで、効果的な共役の拡張が起こり、近赤外領域に吸収・発光を示した。また、重原子を含まないため、その発光量子収率は高い値を示した。フランを導入することは、従来難しかった近赤外領域のような長波長発光と高い量子収率を両立するために有効な手段であることが示唆された。</p> <p>第 6 章では、効果的な共役拡張による狭バンドギャップ共役系高分子として、チオフェン置換 <b>Aza-BODIPY</b> とフルオレンの交互共重合による共役系高分子を合成し、その物性を評価した。<b>THF</b> 溶液中における紫外可視吸収スペクトル測定の結果、合成した共役系高分子は 800 nm を超える近赤外領域において強い吸収を示すことが明らかになった。さらに、サイクリックボルタンメトリー測定を行うことで、<b>HOMO・LUMO</b> エネルギー準位を算出した。その結果、ポリマーの <b>LUMO</b> 準位はモノマーと同様の低い値を示すことが明らかとなった。</p> <p>第 7 章では、近赤外領域に発光を示す <b>BODIPY</b> または <b>Aza-BODIPY</b> を有する共役系高分子を合成し、光励起による発光ならびに、X 線照射による発光現象、シンチレーションを観察した。得られた高分子は、光励起による発光、シンチレーションを共に示し、その発光は励起方法によらずよく似た発光スペクトルを示していた。現在のところ、有機物によるシンチレータは非常に少ない。本研究によって得られた高分子は、有機ホウ素化合物のシンチレータ材料としての応用の可能性を新たに開拓したといえる。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、有機ホウ素錯体の構造や特性を活かして共役系高分子を構築することで得られる電子的・光学的性質を解明することを目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 第1章から第3章においては、ホウ素上に芳香族置換基を導入した **BODIPY** による、ヘテロ元素を介したカルド構造の構築を行った。さらに、カルド置換基による **BODIPY** への機能付与や共役系高分子主鎖への影響を調査した。これらの研究によって得られた化合物は固体発光性や多色発光性を示し、このような **BODIPY** およびその共役系高分子は発光材料としての応用が期待される。
2. 第4章から第6章においては、ヘテロ環を置換基として導入した **BODIPY** によって、有機化合物では珍しい近赤外領域に吸収や発光を示す色素を創出した。5員環ヘテロ環構造が、効果的な共役の拡張に有利で、吸収・発光の長波長化を実現可能であることを見出した。
3. 第7章においては、材料への応用を指向して、近赤外発光性 **BODIPY** 共役系高分子のシンチレータ（放射線照射による発光材料）としての特性を調査した。その結果、光励起時と同様な発光スペクトルが得られた。これまでシンチレータの分野では有機物の利用例は少なく、本研究の成果は有機ホウ素化合物のシンチレータとしての応用の可能性を見出したと考えられる。

本論文は、**BODIPY** 骨格を基盤として、ヘテロ元素を導入することで、新しい高機能性有機発光色素・高分子を生み出す手法を提示し、有機材料の光機能性材料としての新たな可能性を見出しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成29年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。